

Schutz gegen das Ankleben an den Rädern der Fahrzeuge mit Hartgesteinsplitt abdeckt. Oberflächenbehandlungen können in Teer oder Bitumen ausgeführt werden. Man benützt bei erstmaligen Tränkungen weich eingestellte Teere wie Straßenteer I und Anthracenölteer 60/40 oder Bitumen der Klasse I, weil diese leichter in die Straßendecke eindringen. Bei wiederholten Tränkungen nimmt man härtere Bitumina, Klasse II und III, bzw. viscosere Teere, wie Straßenteer II oder Anthracenölteer 65/35.

Auch Kaltasphalte und Teeremulsionen sind früher in großem Maße für Oberflächenbehandlungen verbraucht worden. Heute werden wegen der durch die Mitbeförderung von etwa 50% Wasser bedingten Verteuerung des Verfahrens Emulsionen nur noch bei kleineren Bauvorhaben verwendet.

Mittelschwere und schwere Bauweisen können entweder im Misch- oder im Tränkverfahren hergestellt werden, Mischdecken wiederum nach dem Beton- oder nach dem Makadamprinzip.

Bei den nach der Makadambauweise hergestellten Belägen wird die Standfestigkeit der Decke, ohne daß auf die Erreichung eines Minimums an Hohlräumen zunächst Rücksicht genommen wird, durch die gegenseitige Verteilung der einzelnen Gesteinskörner erreicht. Bei der Betonbauweise wird die Mischung von Mineral und Bindemittel von vornherein so zusammengesetzt, daß nach der Komprimierung nur ein Mindestmaß an Hohlräumen im Belage zurückbleibt. Die bekanntesten Vertreter der Betonbauweise sind Teerbeton, Asphaltbeton, Teerasphaltbeton und Sandasphalt. Teer- und Asphaltbeton sind unter Berücksichtigung des Hohlraumminimums zusammengesetzte Gemenge von Steinsplitt, Steingrus, Sand und Füllstoff, die heiß mit Teer, Bitumen oder Teer-Bitumen-Gemischen maschinell gemischt, heiß eingebaut und abgewalzt werden. Sandasphalt ist ein Gemenge von Quarz- oder Steinbrechsand bis 3 mm Korngröße, das in derselben Weise verarbeitet wird. Als Bindemittel benützt man Teere höherer Viscosität mit einem Tropfpunkt von 35–45° bzw. Bitumina von 40–50° Erweichungspunkt nach *Kraemer-Sarnow* und Teer-Bitumen-Gemische.

Guß- und Hartgußasphalt sind ähnlich zusammengesetzt wie die soeben genannten Bauverfahren. Da die Masse jedoch streichfähig sein muß, ist der Bitumengehalt wesentlich höher. Dieser Umstand bedingt einerseits eine härtere Einstellung des Bitumens, andererseits einen höheren Füllersatz, um die Mischung standfest zu erhalten.

Die Misch- und Tränkmakadamdecken sind aus der alten und bewährten Makadambauweise heraus entwickelt und unterscheiden sich von ihr im wesentlichen nur dadurch, daß an Stelle des durch seinen Lehmgehalt bindigen Kieles organische Bindemittel im Verein mit Gesteinsplitt verschiedener Körnungen eingebaut werden. Teermischmakadam ist eine Straßendecke, die in einer oder mehreren aus Gestein und Teer zusammengesetzten Schichten aufgebracht wird. Bei Asphaltmischmakadam — auch Steinschlagasphalt genannt — wird ein Gemenge von Steinschlag, Steinsplitt und Sand heiß mit Bitumen gemischt, eingebaut und eingewalzt.

Der alten Makadambauweise am nächsten kommen die sog. Einstreu- oder Fugendecken. In die festgewalzte Schotterlage wird mit Teer oder Verschnittbitumen präparierter Gesteinsplitt in 2 bis 3 Lagen eingestreut und eingewalzt, bis die Poren der Schotterlage möglichst restlos mit Splitt verfüllt sind. Einstreudecken bedürfen zum Schutz gegen das Eindringen von Oberflächenwasser einer Oberflächenbehandlung oder einer Abdeckung mit feinem Teer- oder Asphaltgrus. Ein ähnliches Verfahren ist die Walzschotter-Fingußdecke. In die festgewalzte Schotterlage wird Gußasphalt von hohem Bitumengehalt eingegossen und abgewalzt.

Bei den Tränkmakadamdecken oder Innentränkungen wird die Schotterdecke mit Teer oder Bitumen getränkt, mit Rohsplitt abgedeckt und gewalzt. Je nach Bedarf werden noch eine oder mehrere Tränkungen mit jeweils darauf folgender Absplittung aufgebracht. Für Innentränkungen verwendet man hauptsächlich Teere mittlerer und hoher Viscosität, wie Anthracenölteer 65/35, und Straßenteer II bzw. Bitumina mittleren Weichheitsgrades.

Die große Anzahl von Spezialbauweisen erlaubt mir nicht, auf weitere wertvolle Verfahren einzugehen. Welche Bauweise für den Einzelfall am besten geeignet ist, hängt von den örtlichen und klimatischen Verhältnissen, von der Art und Schwere des Verkehrs und nicht zum wenigsten von den zur Verfügung stehenden Mitteln ab. Es wäre jedenfalls völlig verfehlt, sich von vornherein nur auf die Ausführung bestimmter Bauweisen als der allein seligmachenden festzulegen. Jedes Verfahren verrichtet an seinem Platze gute Dienste.

Ausschlaggebend für ein gutes Gelingen des Werkes sind aber genaueste Kenntnis des Wesens der Baustoffe und beste Erfahrungen in der Baudurchführung. [A. 92].

## Die Entrindung und Entharzung von Holz.

Von Prof. CARL G. SCHWALBE, Bad Homburg.

(Eingeg. 23. November 1935.)

Restlose Verwertung des deutschen Holzes ist ein anzustrebendes Ideal. Die Verwertungsmöglichkeiten der sogenannten minderwertigen Holzsortimente sind aber für die Forstverwaltung durch die unverhältnismäßig hohen Werbe-, Stapelungs- und Transportkosten außerordentlich erschwert. Neben der Verkohlung ist die Faserstoffgewinnung, hinreichende Güte und niedrigen Preis vorausgesetzt, zur Bewältigung des Absatzes nahezu unbegrenzter Mengen besonders geeignet. — Für den Holzabfall der Sägewerke und der Holzverarbeitenden Industrien gilt das gleiche.

Für die Verwertung als Faserstoff ist bei allen Hölzern die Rinde, bei den Nadelhölzern das Harz sehr hinderlich. Für die Verwendung in der Papierfabrikation muß das Holz rindenfrei sein, da selbst kleine Rindenteilchen im Papier dieses entwerten. Das Harz ist sowohl im fertigen Papier als auch bei der Fabrikation eine sehr lästige Verunreinigung. Der Verwertung des Holzes als Faserstoff muß deshalb die Entrindung und gegebenenfalls auch die Entharzung vor-

ausgehen. Nachstehend soll über die Ergebnisse berichtet werden, die bei jahrzehntelanger Bearbeitung dieser Probleme im Holzforschungsinstitut Eberswalde und dessen Vorläufer, der Versuchsstation für Holz- und Zellstoffchemie, erhalten wurden.

### Entrindung von Holz.

Die wissenschaftlichen Erkenntnisse über Rinden unserer wichtigsten deutschen Waldbäume (Fichte, Kiefer, Buche) sind verhältnismäßig gering, insbesondere fehlen quantitative Analysen fast ganz. Qualitativ hat man neben Cellulose, Hemicellulosen vor allem die „akzessorischen“ Bestandteile erfaßt, nämlich Harz, Fett, Wachs und Gerbstoffe. Fichtenrinde enthält zwischen 7 und 12% gut löslichen Gerbstoff, der stets von verhältnismäßig hohen Zuckermengen (5% des Gerbstoffgewichts) begleitet ist. Die Kiefernrinde wird zwar auch als gerbstoffreich bezeichnet, jedoch kann Gerbstoff aus ihr nicht gewonnen

werden. Die Buchenrinde enthält nur wenig Gerbstoff (3—4 %). Der Harz-Fett-Wachs-Gehalt schwankt stark; Kiefernrinde (4,3 %) ist besonders reich an diesen Bestandteilen, dann folgen Fichte und Buche. Letztere enthält fast gar keine Harzbestandteile, dafür jedoch höhere Beträge an Fett und Wachs (vgl. Tab. 1). Charakteristische Unterschiede in der Zusammensetzung der genannten Rinden ergeben sich, wenn eine Bestimmung der Hemicellulosen (Holzgummi) vorgenommen wird<sup>1)</sup> (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1.

Rinde der	Hemicellulosen			Harz, Fett u. Wachs		
	Hexosan	Pentosan	Gesamt-Holz-gummi	Rinde	Holz	
Fichte .....	15,68	10,42	26,10	1,5 3,3	0,75	
Kiefer .....	12,81	11,22	24,03	4,7	2,2	
Buche .....	9,21	21,60	30,81	2,3 1,1	0,44	

Das Gesamtholzgummi besteht bei Fichte und Kiefer zu 60 bzw. 53 %, bei der Buche nur zu 30 % aus Hexosan. Bei der Buche könnte man von einem „Pentosan-Kitt“, bei der Fichte und Kiefer von einem „Hexosan-Kitt“ sprechen; diese Kitten kleben die Rinde an den Holzkörper. Die von *Schwalbe* und *Neumann* zum Ausziehen der Hexosen benutzte Behandlung mit 1 %iger Salzsäure entfernt 60 % des Gesamtkittes bei Fichte und Kiefer, so daß es erklärlich wird, warum bei diesen Hölzern, aber nicht bei Buche, durch 1 %ige Salzsäure eine Loslösung der Rinde vom Holzkörper erreicht werden kann. Andererseits werden bekanntlich die Pentosane durch Natronlauge gelöst oder stark gequollen; Buchenrinde kann daher mit Hilfe von 0,5 %iger Natronlauge vom Holzkörper abgelöst werden (s. w. u.).

**Entrindung von Langholz.** Frisch gefällte Stämme lassen sich im Frühjahr, wenn der Saft steigt, im Walde selbst leicht durch Schälen von der Rinde befreien. Im Winter aber, der Hauptfällzeit, ist das Abziehen der Rinde nicht mehr möglich. Man begnügt sich zur Erleichterung und Beschleunigung der Trocknung mit der Ringelung, der Entfernung der Rinde in schmaler Zone und in Abständen von etwa 2 m. Häufiger wird das sogenannte „Schippen“ oder „Röten“, eine Entfernung der abgestorbenen Borke und erheblicher Anteile des darunter liegenden Bastes, vorgenommen. In der Sägemühle wird die Rinde zum Teil an den Brettern, insbesondere an den Schwarten belassen, soweit es sich um die Bearbeitung von lufttrockenem Holz handelt. Flößholz verliert bei dem Wassertransport schon die Rinde zum Teil. Der Grad der Entrindung hängt hierbei nicht nur von dem Abreiben im bewegten Wasser ab, sondern auch von dem Lageralter des Holzes nach dem Fällen. Je frischer die Rinde, um so leichter wird sie abgestoßen. — Viele Sägewerke bewahren das zu schneidende Holz in Teichen auf; auch in diesen findet bei längerer Lagerdauer allmähliche Lockerung der Rinde statt. Die Entrindung von Flößholz im Wasser wird sehr beschleunigt, wenn das Wasser kohlenensäurehaltig ist<sup>2)</sup>. Dies beruht offenbar darauf, daß die Kohlensäure unter Umständen ein gutes Quellmittel für Pflanzengewebe ist.

Von forstlicher Seite — Gütschow in Fieberbach<sup>3)</sup> — ist vorgeschlagen worden, die Entrindung auch in denjenigen Monaten, in denen eine Schälung im Saft nicht mehr möglich ist, im Walde unter Benutzung einer fahrbaren Dämpfanlage durchzuführen; der Dampf ruft eine Quellung der reichlich in der jungen Rinde vorhandenen Holzgummibestandteile hervor. Die Wirtschaftlichkeit der Entrindung im Walde mittels Dämpfung ist jedoch fraglich. Man wird

sich daselbst wohl mit dem Abschälen der Rinde im Saft im Frühjahr begnügen müssen. Eine solche Schälung bei Fichten-Durchforstungshölzern würde ein für die Zellstoff-fabrikation sehr brauchbares Rohmaterial schaffen, vorausgesetzt, daß es in genügend großen Mengen erstellt werden kann<sup>4)</sup>.

**Entrindung und Entbastung von Papierholz.** Unter „Papierholz“ soll hier das fast ausschließlich in der Papierindustrie verwendete Fichtenholz verstanden werden. Es gelangt in Abschnitten von 1 m aufwärts in sogenannten „Rolln“ in den Handel, Stücke, die fast lediglich aus geradwüchsigem Holz bestehen müssen. Sie finden entweder in geschipptem Zustande oder noch mit der vollen Rinde bedeckt Verwendung. In beiden Fällen wird die Rinde bzw. der beim Schippen verbleibende Bast durch Messerschälmaschinen entfernt. Diese entfernen aber nicht nur Rinde, sondern auch Holz. Der mittlere Schälverlust beträgt 5 % des Holzgewichtes; die abfallenden Schälspäne sind jedoch noch als gutes Brennmaterial zu verwerten. Bei geflößtem Holz werden an Stelle der Messerschälmaschinen Entrindungsstrommeln<sup>5)</sup> angewendet. Die Stämme oder Stammabschnitte werden unter Wasserzufuhr in sich drehenden Trommeln gerollt; durch das Aufeinanderfallen und Drehen der Stämme reiben diese sich gegenseitig die Rinde ab. Je länger das Holz beim Flößen im Wasser gelegen hat, um so vollkommener ist die Entrindung. Neben den Entrindungsstrommeln spielt in neuester Zeit die *Thornesche* Trog-Entrindung eine Rolle. Durch besondere Bewegungsorgane in den Trögen werden die Holzrollen aneinander gerieben und gleichzeitig aus einem Trog in den anderen transportiert, bis sie beim Verlassen etwa des dritten Troges von der Rinde befreit sind. Bei diesem Abreiben der Rinde beträgt unter günstigen Umständen der eigentliche Holzverlust nur etwa 2 %. Die abgeriebene Rinde wird jedoch mit nur 10 % Trockengehalt gewonnen und ist in diesem Zustand nicht verbrennlich, also wertlos. Es soll jedoch neuerdings Pressen geben, die das Rindenklein bis auf 50 % Trockengehalt entwässern, so daß es verbrannt werden kann. Die Nutzbarmachung des Gerbstoffgehaltes der Fichtenrinde ist bei diesen Verfahren wegen der starken Verdünnung der entstehenden Gerbstoffbrühen ausgeschlossen.

**Entrindung mit Wasser oder Dampf.** Schon langes Lagern im Wasser bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt eine Lockerung der Rinde; durch Erhöhung der Temperatur wird die Loslösung der Rinde beschleunigt. Kochendes Wasser kann schon in 1—4 h eine Entrindung von frischem, sogen. waldfeuchtem Holz mit 45—55 % Wassergehalt bewirken, insbesondere dann, wenn das Abplatzen der Rinde durch Anreißen der Rollen in der Längsrichtung gefördert wird. Bei schon etwas angetrocknetem Holz wachsen die Schwierigkeiten der Entrindung mit der Zeitdauer des Lagerns und der fortschreitenden Verminderung des Wassergehaltes. In solchen Fällen wirkt Dampf weit rascher und energischer ein. Dies beruht auf der schwierigen Nutzung und Durchdringung der Rinde durch flüssiges Wasser gegenüber der fast augenblicklichen Durchdringung der Rindenschicht durch Wasserdampf. Selbstverständlich wirkt Wasserdampf unter Druck noch kräftiger ein. Bei der Herstellung des sogen. Braunholzstoffes werden die Holzrollen vor dem Schleifen viele Stunden lang bei niederen Drucken gedämpft. Hierdurch vollzieht sich eine weitgehende Erweichung des Holzkörpers, allerdings unter Bräunung des Holzes. Die Rinde wird bei diesem Dämpfen völlig gelockert; sie kann von Hand oder durch Bürstmaschinen sehr leicht und vollständig entfernt werden. Das

<sup>1)</sup> *Schwalbe* u. *Neumann*, *Cellulosechem.* **11**, 113 [1930].

<sup>2)</sup> *Schwalbe* u. *Ender*, *Deutscher Forstwirt* **16**, Nr. 1/2 [1934].

<sup>3)</sup> *Schwalbe* u. *Berndt*, *Papierfabrikant* **29**, 145 [1931].

<sup>4)</sup> *Reinhold*, *Papierfabrikant* **33**, 101 [1935].

<sup>5)</sup> *Bache-Wiig* u. *Mostand*, *D. R. P.* 66375 vom 31. 12. 1891.

entstehende Kondenswasser enthält neben Zersetzungsprodukten des Lignins auch Gerbstoff. Die Verdünnung ist jedoch zu groß, um eine Gerbstoffgewinnung durch Eindampfen als wirtschaftlich möglich erscheinen zu lassen, ganz abgesehen von den unerwünschten Verunreinigungen des so herstellbaren Gerbstoffextraktes.

**Entindung durch Quellmittel.** Es liegt nahe, durch Quellmittel eine Lockerung der Rindenschicht hervorzurufen. Da Salzlösungen in gewissen Konzentrationen starke Quellmittel für Cellulose sind, ist versucht worden, billige, leicht zugängliche Salze, wie Kochsalz und Glaubersalz, als Quellmittel zu verwerten, jedoch ohne Erfolg. Auch Traubenzucker, der bei gleichzeitiger mechanischer Bearbeitung im Mahlholländer der Papierfabriken sowohl Holz wie Zellstoff bis zu einem Schleim aufzutrennen ermöglicht, zeigt keinerlei günstige Einwirkung auf das Lösen der Rinde, auch dann nicht, wenn man an die Durchtränkung mit Traubenzuckerlösung eine Milchsäuregärung anschließt. Auch die Anwendung von Diastase zum Abbau zusammengesetzter Zuckerverbindungen, die als Klebstoff wirken könnten, war ohne Erfolg. Da die Rinde stark gerbstoffhaltig ist, wurde auch versucht, an Stelle der Quellung ein Zusammenziehen der Rindenschichten zu erzielen; durch Tierleimlösung sollte der Gerbstoff koaguliert werden. Aber die erhoffte Kontraktion blieb aus. Verhältnismäßig günstig wirkte ein Kochen mit 0,25%iger Seifenlösung; es trat erhebliche Erweichung ein, die ja aber auch durch Kochen mit Wasser allein erreichbar ist.

**Entindung vermittels Basen.** Soda ist ohne Erfolg; Ammoniakwasser bewirkt zwar eine Lockerung der Rinde, kommt aber aus Preisgründen für praktische Zwecke nicht in Betracht. Selbst mit Ätznatron kann bei Fichtenholz die Rinde nicht gelöst werden, obwohl sich bei Gegenwart des Alkalis die Durchtränkung mit der wässrigen Flüssigkeit rasch vollzieht. Durch längeres Kochen mit Ätznatronlösungen dürfte eine Entindung erreichbar sein, was aber in Rücksicht auf die Kosten für Dampf und Alkali praktisch nicht in Betracht kommt.

**Entindung vermittels Säuren.** Während des Weltkrieges war festgestellt worden, daß selbst mit sehr geringen Säuremengen Pflanzenfasern, etwa Spinnfasern, Holzzellstoff und Holz, zermürbt werden und in eine leicht zerreibliche Masse übergehen. Es lag nahe, diesen Zermürbungsprozeß auf die Entbastung von Papierholz zu übertragen. In der Tat kann man durch Bestreichen einer Papierholzrolle im Bast mit 1%iger Salzsäurelösung und nachheriges Trocknen den Bast völlig zermürben, so daß er sich überaus leicht abreiben läßt. Allerdings wird auch die oberste Holzschicht zerreiblich und abgerieben. Um diesen Mangel des Verfahrens zu beseitigen, wurde die an und für sich unwirtschaftliche Trocknung nach der Imprägnierung mit Salzsäure aufgegeben und durch bloßes Kochen mit dünner Salzsäure der Bast vom Holzkörper gelöst<sup>6)</sup>. Bei der weiteren Durcharbeitung der Salzsäure-Entbastung zeigte es sich, daß das Lageralter der Papierholzrollen von ausschlaggebender Bedeutung ist. Je frischer der Bast, um so rascher tritt bei kurzem Kochen mit 0,5 bis 2%iger Salzsäure die Lösung ein. Besonders deutlich wird die Abhängigkeit des Erfolges vom Lageralter bei Papierholz in Rinde, das sich wegen mangelhafter Durchtränkung der dicken Schichten von toter Borke nach 2- bis 3jähriger Lagerung überhaupt nicht durch Salzsäure entrinden läßt. Das Holz färbt sich in der Berührung mit der Salzsäure rötlich-gelb; die Farbe kann bei einigen Lagern in Rotviolett umschlagen. Durch Kalkwasserbehandlung treten grau-grüne Farbtöne auf. Diese Verfärbungen, die

Ligninreaktionen sind und als ein wesentlicher Nachteil der Salzsäureentindung angesehen wurden, sind jedoch belanglos und verschwinden im Sulfit-Kochprozeß völlig. Die  $\frac{1}{2}$ - bis 2stündige Behandlung in kochender Salzsäure schädigt die Cellulosefaser des Holzes nicht. Es werden lediglich die leicht hydrolysierbaren Hemicellulosen angegriffen. Eine weitere Beschleunigung des sauren Entindungsprozesses kann durch Verwendung von Dampf und zersprühter Salzsäure erreicht werden. Es ist eine Frage der örtlichen Kalkulation, ob die Abdampfkosten die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beeinträchtigen können. — An Stelle von Salzsäure können auch Chlorgas und Chlorwasser Verwendung finden. Das Chlor wird zum größten Teil in Salzsäure umgewandelt, wobei die Rinde den Kontaktkörper bildet; es findet aber offenbar auch eine gewisse günstig wirkende Oxydation statt, so daß Chlor als Gas und in Lösung energischer als Salzsäure wirkt. In Rücksicht auf die unangenehme Hantierung mit dem giftigen Gas wird man in der Praxis Chlor nicht anwenden. Theoretisch ist aber noch interessant, daß Oxydation für sich allein ohne Hydrolyse wirkungslos bleibt; mit Chlorkalk ist eine Lösung des Bastes nicht erzielbar. — An Stelle von Chlor und seinen Verbindungen kann man auch schweflige Säure anwenden und so den chemischen Entindungsprozeß völlig den Arbeitsbedingungen einer Sulfitzellstofffabrik anpassen. Beim Dämpfen des Papierholzes in Bast bei 105° und etwa 2,5 at Druck unter Zugabe von Schwefligsäuregas wird der Bast sehr glatt abgelöst. Die Schwefligsäurekonzentration in der Dampfatmosfera soll etwa 1—2% vom Gewichte des Holzes betragen. Sie spielt aber bei der Kalkulation des Verfahrens kaum eine Rolle, da sie beim Abblasen des Dampfes aus dem unter Druck stehenden Dämpfgefäß zurückgewonnen wird, so daß wieder lediglich die Kosten des Abdampfes die Wirtschaftlichkeit des Prozesses bedingen. — Bei der Entindung, nicht bei der Entbastung, käme allenfalls eine Nutzbarmachung der losgelösten Rinde als Rohmaterial für Gerbstoffgewinnung in Frage: Nach den Versuchen mit der Bastentindung tritt überhaupt kein Gerbstoff in die Salzsäurelösung über. Es scheint so, als ob der Gerbstoff entweder durch Luftoxydation in Gerbstoffrot (Phlobaphene) übergegangen ist oder die Salzsäure den Gerbstoff in unlösliche Verbindungen übergeführt hat.

**Entindung von Knüppelholz.** Die minderwertigen Sortimente bestehen aus denjenigen Holzqualitäten, die nicht als Nutzholz, sondern nur als Brennholz Verwertung finden können. Neben dem eigentlichen Scheitholz, das im allgemeinen noch geradwüchsig ist, spielt krummwüchsiges Holz nicht bei der Fichte, wohl aber bei der Kiefer und Buche eine sehr große Rolle. Krummwüchsiges Holz macht schon bei der „Werbung“ Schwierigkeiten. Es läßt sich nur schwer und mit unverhältnismäßigen Kosten aufsetzen und nimmt im Stapel und beim Transport unverhältnismäßig viel Raum ein. Während bei geradwüchsigem Holz der Holzinhalt des Raummeters mit 0,75 Festmetern gerechnet werden kann, ist beim Knüppelholz der Wert nur 0,5, bei grobem Reisig kann er auf 0,3 herabsinken. Es verlohnt sich daher meistens gar nicht, derartiges Holz im Walde zu stapeln, es ist unverkäuflich und muß, wenn es nicht als Leseholz freigegeben und verwendet wird, im Walde verfaulen. Bei dem Eindringen der Motoren in den Wald, z. B. in Gestalt von Motorsägen, besteht die Möglichkeit, das krummwüchsiges Holz im Walde in Klötze zu zersägen und diese im Kastenwagen infolge der besseren Raumaussnutzung billiger abzutransportieren als in der Form krummwüchsiger Äste. Derartiges Holz könnte nach Entindung ein brauchbares Ausgangsmaterial für die Faserstoffgewinnung sein. Zahlreiche Versuche über die Entindung von Kiefernholzklötzen ergaben allerdings, daß die Entindung mit Hilfe

<sup>6)</sup> Versuche in den Jahren 1926–1927. D. R. P. 527705 vom 3. 8. 1927.

chemischer Mittel beim Kiefernholz weit schlechter gelingt als beim Fichtenholz; nur ganz frisches Kiefernholz, sogenanntes waldfeuchtes Holz, mit einem Wassergehalt von 50–60% läßt sich mit Salzsäure entrinden; selbst bei geringer Antrocknung (30% Wassergehalt) bleibt dagegen die Salzsäurebehandlung wirkungslos. Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten gegenüber der Fichte ist wohl auf den größeren Harz-Fett-Gehalt des Kiefernholzes und der Kiefernrinde zurückzuführen. Versuche, durch Vor- oder Nachschaltung einer Alkalibehandlung das Harz-Fett-Gemisch zu emulgieren, waren ohne Erfolg. Dagegen war die Loslösung der Rinde wesentlich besser zu erreichen, wenn statt wäßriger Säurelösung Dampf unter Zusatz von Schwefligsäuregas zur Verwendung kam.

Die Versuche zur Entrindung von Kiefernholzklötzen sind mit wäßriger Säurelösung in Röllfasern durchgeführt worden. Die Kiefernholzklötze hatten 10–20 cm Länge und einen Durchmesser zwischen 3 und 10 cm. Vor dem Zersägen wurden die langen Aststücke mit einem scharfen Pfriem oder Messer gerissen, damit bei späterer etwaiger Lockerung der Rinde diese von den Klötzen leichter abspringen oder abgerieben werden kann. Damit die mechanische Bearbeitung erfolgreich verläuft, ist ein verhältnismäßig hohes Gewicht der Holzklötze zweckmäßig. Das Abreiben von Klötzen in einem Holzfaß wird naturgemäß durch das Gewicht der Klötze im wesentlichen bedingt.

Neben dem Kiefernholz kommt für die Nutzung der krummwüchsigen Anteile eines Stammes besonders die Buche in Frage; es sind darum auch Entrindungs-Zerfaserungs-Versuche mit Buchenholz vorgenommen worden. Entrindungsversuche mit sauren wäßrigen Flüssigkeiten waren gänzlich erfolglos. Es liegt dies wohl teils an dem verschiedenen strukturellen Aufbau der Nadelholz- und Laubholzrinden, teils an dem Fett-Wachs-Gehalt des Buchenholzes. Die sehr dichte und feste Rinde wird von wäßrigen Flüssigkeiten zu schwer durchdrungen, und die vorhandenen Hemicellulosen können nicht hydrolysiert werden. Dagegen wirken Alkalien außerordentlich stark auf Holz und Rinde der Buche ein. Offenbar ist der hohe Holzgummingehalt (Pentosan) die Ursache der überaus starken Quellung, die bei der Rinde bis zum völligen Verlust der mechanischen Festigkeit fortschreitet. Entrindet man Buchenholzklötze unter Anwendung von etwa 1%iger Natronlauge, so verwandelt sich die Rinde im Röllfaß in einen Schlamm, der sich sehr leicht vom Holz abspülen läßt und auch an den Hirnflächen der gesägten Klötze kaum anhaftet. Bei minder starken Klötzen könnte übrigens die Zerkleinerung statt durch Sägen noch durch Hacken bewerkstelligt werden, wodurch glattere Schnittflächen entstehen.

### Die Entharzung von Nadelholz.

Die Entfernung des Harzes ist vor, während und nach dem Zerfaserungsprozeß versucht bzw. durchgeführt und eine wirtschaftliche Verwertung der ausgezogenen Harzstoffe versucht worden. Praktisch kommt nur die Entharzung des Papierholzes, des Stubbenholzes (Stockholz) und unter besonderen Umständen des Sägemehls in Betracht. Nutzholz liegt in der Form von Balken, Bohlen, Brettern vor, die für die Harzgewinnung recht ungünstig ist.

Unter „Harz“ wird einerseits das aus dem Harzbalsam, der bei der Verwundung lebender Nadelhölzer ausfließt, abscheidbare Colophonium als auch das Holzharz, wie es sich in den Harzkanälen des toten gefällten Stammes vorfindet, verstanden. Das Holzharz besteht nicht wie das Colophonium zum größten Teil aus Harzsäuren, sondern aus einem Gemenge von Harzen und Fetten neben Terpenen. Selbst wenn aus dem Holzharz durch Destillationsprozesse die Fette abgeschieden werden, ist es in seinen physikalischen, kolloidchemischen und häufig auch in seinen chemischen

Eigenschaften von dem Colophonium des Harzbalsams verschieden.

**Entharzung von Nutzholz.** Durch umfangreiche Versuche zahlreicher, insbesondere amerikanischer, Autoren ist sichergestellt, daß Holz von größeren Abmessungen, als sie die in der Zellstoffindustrie benutzten Hackspäne besitzen, nicht mehr erschöpfend mit organischen Lösungsmitteln ausgezogen werden kann. Obwohl es also an und für sich als aussichtslos erscheinen muß, Balken, Bohlen und Bretter zu entharnen, so ist doch diese Idee bei der Ausarbeitung eines „Schnellreifungs“-Verfahrens für Holz aufgetaucht<sup>7)</sup>. Bei der Schnellreifung von Holz sollte durch einen mit Hilfe von Kohlenwasserstoffen durchgeführten Destillationsprozeß das Holz so weitgehend entwässert werden, daß es nach der Entfernung des Kohlenwasserstoffs nicht mehr „arbeitet“ und „reißt“, wie es normalerweise infolge der Wasseraufnahme bzw. Wasserabgabe bei wechselnder Witterung geschieht. Die Abscheidung von Harz im Schnellreifungsprozeß gab Anlaß zu Berechnungen über die in Deutschland verfügbaren Harzmengen, wenn eine solche Entharzung allgemein durchgeführt würde. Bei solchen Berechnungen wurde jedoch übersehen, daß der Extrakt, den man mit organischen Lösungsmitteln aus Holz erhält, nicht Harz normaler Beschaffenheit, sondern neben Harz erhebliche Mengen von minderwertigem Fett enthält.

**Die Entharzung von Papierholz.** Für die Zwecke der Papiermacherei ist es an und für sich nicht von Belang, ob der Faserrohstoff Harz enthält, sofern das Harz nicht bei der Fabrikation stört oder im fertigen Papier sichtbar wird. Es würde also genügen, die physikalischen Eigenschaften des im Holz enthaltenen Harz-Fett-Gemisches so zu verändern, daß es nicht mehr klebt und sich nicht mehr zusammenballt. Es hat sich ergeben, daß durch langdauerndes Lagern an der Luft (1–2 Jahre) die gewünschte Veränderung wenigstens teilweise infolge von Oxydation, vielleicht auch von Polymerisation erreicht werden kann. Das klebrige Harz wird im Laufe der Zeit spröde und brüchig und läßt sich dann leicht im Fabrikationsprozeß abscheiden.

Man hat auch versucht, während des Schleifprozesses eine Entharzung des Papierholzes vorzunehmen. Durch wochenlanges Einweichen der zu schleifenden Holzstempel in verdünnter Natronlauge wird nicht nur der Harz- und Fett-Inhalt des Holzes emulgiert, sondern es werden auch erhebliche Anteile der Holzsubstanz gelöst, wodurch leichtere Zerfaserbarkeit bedingt ist<sup>8)</sup>; mit dem beim Schleifprozeß reichlich zugeführten Wasser werden dann die Harz-Fett-Bestandteile mehr oder weniger aus den Holzfasern abgeschwennt und könnten bei nicht allzu großer Verdünnung der Harzlösung durch Zusatz von Säure aus dem Schleifwasser niedergeschlagen werden. Das Verfahren hat sich in der Praxis nicht halten können, weil die Behandlung mit alkalischer Flüssigkeit eine erhebliche, nicht wieder verschwindende Gelbfärbung der Holzfasern hervorruft. — Der naheliegende Gedanke, auf Einweichen des Holzes in Alkali zu verzichten und nur alkalisches Schleifwasser anzuwenden, ist immer wieder in der Fabrikpraxis experimentell, jedoch ohne dauernden Erfolg versucht worden. Durch Ersatz des gelbfärbenden Ätznatrons durch die weniger färbende Soda hat man diesem Übelstand beugen wollen<sup>9)</sup>. Begünstigt wird die Emulgierung bzw. Lösung der Harz-Fett-Bestandteile des Holzes durch die

<sup>7)</sup> Besenfelder, Chemiker-Ztg. 40, 917 [1916]; 41, 233, 258 [1917]; Schwalbe, Chemiker-Ztg. 41, 257 [1917].

<sup>8)</sup> Man vergleiche hierzu auch Enge, D. R. P. 296973 vom 27. 6. 1915, woselbst Druckerhitzung mit Alkali vor dem Schleifen vorgeschlagen wird.

<sup>9)</sup> Kienitz, Chemiker-Ztg. 59, 38 [1935].

verhältnismäßig hohe Schleiftemperatur, die beim Heißschleifen einige Augenblicke lang über 80° betragen kann. Das durch Säuren aus dem Schleifwasser in Schaumform niedergeschlagene Harz-Fett-Gemisch soll 50–60% wertvolle Bestandteile, unter denen sich 40% Harz befinden, enthalten. Durch Hoch-Vakuum-Destillation soll die Trennung von Harz und Fett wirtschaftlich durchführbar sein.

Man hat auch daran gedacht, die Entharzung im Stoffbrei des geschliffenen Holzes vorzunehmen. Durch Sortierung oder Sedimentierung läßt sich der Faserbrei in längere Fasern und den sogenannten „Mehlstoß“ sondern. Dieser ist nach *Rühlemann*<sup>10)</sup> wesentlich harzreicher als die Fasern. Es ist auch vorgeschlagen worden, durch Einblasen eines Luftstromes in den Stoffbrei eine Oxydation und damit eine Verminderung der Klebrigkeit und der Neigung zum Zusammenballen hervorzurufen. — Beim Lagern des Holzes werden die Zusammenballungen von Harz nur äußerlich oxydiert, erfahren also im Innern keine Veränderung der Klebrigkeit. Flößholz ist in Hinsicht auf die physikalischen Eigenschaften des Harzes dem gelagerten Holz gleichzustellen; es unterscheidet sich vom frischen Holz durch niedrigeren Harzgehalt, was auf die Oxydation durch den Sauerstoff des Wassers zurückgeführt werden muß<sup>11)</sup>. Verminderung des Harzgehaltes des Stoffbreies ist also eigentlich nur durch Emulgierung des Harzes möglich. Es gibt eine große Zahl von Mitteln, die eine Emulgierung hervorrufen könnten. Nach Tastversuchen im Eberswalder Laboratorium ist Natriumsulfit ein gutes Emulgiermittel.

Für die Zellstoffkochung nach dem sauren oder alkalischen Verfahren wird das Holz in Hackspanform gebracht. Die Hackspanform ist an und für sich für Reinigungsprozesse wohl geeignet. Nach dem beim Holzschliff Gesagten könnte auch hier ein Emulsionsverfahren Erfolge zeitigen. Da das Fichtenharz im Kochprozeß nicht störend wirkt, hat das Problem der Herauslösung von Harz vor der Verarbeitung von Fichtenholz kein Interesse, wohl aber beim Kiefernholz. Bei der vorwiegenden Bewaldung Deutschlands mit der Kiefer wäre es wünschenswert, Kiefernholz auch auf Zellstoff verarbeiten zu können.

Bei dem Sulfitverfahren, das fast ausschließlich in Deutschland zur Zellstofffabrikation angewendet wird, muß eine saure Lösung von Calciumbisulfit die Kiefernhackspäne völlig durchdringen. Man beobachtet nun, daß nur der saure Anteil des Salzes, also die schweflige Säure, in den Kern der Hackspäne eindringt, während die Base in den äußeren Schichten zurückbleibt<sup>12)</sup>. Infolgedessen verläuft die Kochung ungünstig; die Holzstücke bleiben hart. Man führt dies auf den hohen Harzgehalt der Kiefer (durchschnittlich 3%) zurück, wahrscheinlicher ist aber, daß nicht das Harz schlechthin, sondern spezifische Inhaltsstoffe des Kiefernholzes saurer, vielleicht auch harziger Natur<sup>13)</sup> die Base der Kochflüssigkeit gewissermaßen abfangen, wodurch gleichmäßige Durchtränkung der Hackspäne unmöglich gemacht wird. Die Extraktion mit organischen Lösungsmitteln ist so kostspielig, daß man sie wohl nur für sehr harzreiches Holz anwenden kann, nicht aber für normales Kiefernholz mit dem Durchschnittsgehalt von 3% Harz-Fett-Gemisch. Zudem hat es sich herausgestellt, daß mit Wasser nicht mischbare organische Lösungsmittel, wie Benzol und Trichloräthylen, die nachträgliche Sulfitkochung erschweren, ja geradezu unmöglich machen; die im Holz zurückbleibenden Lösungsmittelreste stoßen die wäßrige Kochflüssigkeit ab. Vielleicht hat auch eine

Schrumpfung der Holzmembranen durch zu weit getriebene Entwässerung bei der Extraktion stattgefunden. Vor allem aber ist es wahrscheinlich die erwähnte, noch nicht genügend erforschte Säure, die in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, im Holz verbleibt und das Eindringen der Kochflüssigkeit trotz Entfernung des Harzes verhindert. — Wendet man statt der organischen Lösungsmittel alkalische an, so kann man wohl mit einer gewissen, wenn auch nicht vollständigen Entfernung der Harzbestandteile rechnen; aber auch dann treten zuweilen — nicht immer — Schwierigkeiten bei der Kochung solch extrahierten Holzes auf. Man hat auch gewisse Erfolge mit einer Zugabe von Alkali zur sauren Kochflüssigkeit erzielt<sup>14)</sup>. Das wirksame Agens in dieser Kochflüssigkeit scheint das Natriumsulfit zu sein, das in vielen Fällen das Harz-Fett-Gemisch genügend emulgiert und auch die hypothetische Säure irgendwie unschädlich macht. Aber auch bei diesem finnischen Verfahren ist der Erfolg nicht immer sicher; das Problem der Kiefernholzkochung nach dem sauren Sulfitverfahren ist also noch nicht gelöst.

Bei dem Natron- und Sulfatverfahren verursacht der Harzinhalt von Nadelhölzern keine Schwierigkeiten.

Der Harzreichtum des in den Natron-Zellstoff-Fabriken normalerweise verarbeiteten Kiefernholzes ist verhältnismäßig gering, der des Stubbenholzes oder Stockholzes unter Umständen sehr hoch. Über den Harzgehalt 100jähriger Kiefern liegen Untersuchungen des Eberswalder Laboratoriums aus den Jahren 1915 bis 1916 vor. Darnach ist entgegen früheren Angaben nicht die Wurzel, sondern die Stammbasis der harzreichste Anteil. Während die Wurzel einer 100jährigen Kiefer nur 8,1% Harz-Fett-Gemisch und 1,1% Terpentinöl enthielt, fanden sich im Splintanteil des unteren Stammendes 7,5% Harz und 0,8% Terpentin, im Kernanteil aber wurden 13,3% Harz-Fett-Gemisch und 5,7% Terpentinöl nachgewiesen. Rechnet man den Splintanteil zu  $\frac{1}{3}$ , den Kernanteil zu  $\frac{2}{3}$ , so hat das untere Stammende im Durchschnitt 11,4% Harz und 4% Terpentinöl. Der Gehalt des Kernholzes kann auch noch höher steigen, etwa auf 14% Harz-Fett-Gemisch und 2% Terpentin. Derartige Werte werden in Stubben gefunden, deren Splintanteile in 10–15 Jahren weggefault sind. In den Südstaaten der amerikanischen Union enthalten die Stümpfe der zur Balsamharzgewinnung verwendeten Kiefern, das sogenannte „light-wood“, bis zu 30% Harz-Fett-Gemisch. Die Zerkleinerung des Stubbenholzes bereitet erhebliche Schwierigkeiten<sup>14a)</sup>. Die üblichen Hackmaschinen sind nicht auf die Verarbeitung krummwüchsigen Holzes eingerichtet. Die krummwüchsigen Stücke des aufgespaltenen Stubbens müssen an der Stelle der stärksten Biegung zersägt werden, damit halbwegs gradwüchsige Holzstücke der Messerscheibe zugeführt werden können. Der Ersatz der Hackmaschinen durch Schlagkreuzmühlen ist unzweckmäßig, weil diese Späne völlig ungleichmäßiger Größe liefern. Die Raspelmaschinen vermögen zwar gleichmäßige Stücke zu erstellen, deren Abmessungen aber so klein sind, daß eine Verarbeitung des entharzten Holzes auf Faser minderwertiges Material ergibt.

Die zweckmäßige Größe der Späne für die Entharzung ist durch ausgedehnte Untersuchung amerikanischer Autoren ermittelt. Abmessungen von 45 mal 25 mal 5 mm dürfen nicht überschritten werden, wenn man einigermaßen vollständige Extraktion erreichen will. Diese hängt jedoch nicht nur von der Stückgröße, sondern auch von der Bewegung der auslaugenden Flüssigkeit bzw. der Späne ab. Für völlige Auslaugung ist die Bewegung der Späne am günstigsten, aber auch maschinell am schwierigsten durch-

<sup>10)</sup> *Rühlemann*, Papierfabrikant 33, 38 [1935]; diese Ztschr. 48, 166 [1935].

<sup>11)</sup> *Schwalbe u. Ender*, Deutscher Forstwirt 16, Nr. 1/2 [1934].

<sup>12)</sup> *Schwalbe u. Lange*, Papierfabrikant 26, 238 [1928].

<sup>13)</sup> *Schwalbe u. af Ekenstam*; Dissertation *af Ekenstam*, Berlin 1928; verschiedene Aufsätze von *af Ekenstam* in Svensk Pappers-Tidn., Referate im Papierfabrikant 1930.

<sup>14)</sup> *Althan u. Serlachius*, Amer. Pat. 1507559; man vgl. *Sieber*, Das Harz der Nadelhölzer, 2. Aufl., Berlin 1925, S. 113 u. 152, 153.

<sup>14a)</sup> Vgl. auch *Kienitz*, diese Ztschr. 48, 97 [1935].

zuföhren. Von erheblichster Bedeutung ist der Luftgehalt des Holzes<sup>15)</sup>. Die Austreibung der Luft durch die Flüssigkeit ist auch bei guter Netzung noch eine schwierige Aufgabe. Bei der Extraktion mit wäßrigen Flüssigkeiten stört ferner der Luftgehalt des Wassers. Endlich ist noch zu berücksichtigen die rasche und dauernde Veränderung der Löslichkeit der Harz-Fett-Stoffe durch die Oxydation bei der Lagerung, deren überraschend großer Einfluß durch Untersuchungen des Eberswalder Laboratoriums nachgewiesen ist<sup>16)</sup>.

Vor der Extraktion mit Lösungsmitteln wird meist das Terpentinöl mit Wasserdampf abgetrieben. Zu diesem Zweck sind sehr große Dampfmenngen erforderlich, insbesondere, wenn man stark überhitzten Wasserdampf vermeiden will und sich mit Erhitzung auf 120° begnügt. Es erscheint zunächst mit Rücksicht auf den Siedepunkt des Terpentinöls (150—160°) zweckmäßig, Temperaturen von 180° zu wählen, jedoch wird die Dampfersparnis mit einer Übertrocknung, ja sogar mit einer beginnenden Verkohlungs des Holzes bezahlt, ohne daß bei dieser hohen Temperatur eine restlose Gewinnung des vorhandenen Terpentinöls möglich wäre. Terpentinöl aus Stubbenholz enthält wie das oben erwähnte Sulfatterpentinöl vorwiegend zu 60—70 %  $\alpha$ -Pinen, das Terpentinöl aus Kiefern Balsamharz der *Pinus sylvestris* merkwürdigerweise nur 20—30 %  $\alpha$ -Pinen, so daß letzteres für die Campherfabrikation nicht in Frage kommt. Nach *Hawley* und *Wise*<sup>17)</sup> ist das Holzterpentinöl dem Balsamterpentinöl amerikanischer Kiefern sehr ähnlich. Der Balsam der Schwarzföhre (*Pinus austriaca*) soll hohen  $\alpha$ -Pinen-Gehalt besitzen. Es spielen offenbar Klima und Kiefernart beide eine Rolle hinsichtlich des  $\alpha$ -Pinen-Gehaltes. Als Lösungsmittel spielen die mit Wasser nicht mischbaren, wie Benzin, Benzol und Chlorkohlensäure, die Hauptrolle. Sie können auch bei stark wasserhaltigem Holz angewandt werden, obwohl sie die Holzmembranen nicht benetzen. Man hat versucht, ihre Wirkung durch hohen (hydraulischen) Druck zu verstärken, was aber die Apparatur kostspielig und umständlich macht. Die Erfolge der Extraktion sind sehr wechselnd. Es werden Extraktionen von 80—90 % des vorhandenen Harz-Fett-Gemisches erreicht, es können aber auch 30—40 % des zu extrahierenden Materials im Holz verbleiben<sup>18)</sup>. So erhielt ein während des Weltkrieges in Eberswalde untersuchtes im Fabrikbetrieb entharztes Kiefernstubbenmaterial noch 2—3 % Harz-Fett-Gemisch bei einem Anfangsgehalt von etwa 7 %. — Von dem mit Wasser teilweise oder völlig mischbaren Lösungsmittel kommen Äther, Aceton nicht, wohl aber Holzgeist und Spiritus in Frage. Letzterer löst selbst bei nur 70 % Gehalt<sup>19)</sup> ebenso gut wie z. B. Benzol. Die Extraktion mit Spiritus ist neuerdings wieder von *Kienitz*<sup>20)</sup> vorgeschlagen worden. Es soll eine fast restlose Wiedergewinnung des Lösungsmittels möglich sein. In neuzeitlichen Apparaten bereitet es kaum Schwierigkeiten, die Lösungsmittelverluste beim Abdestillieren vom Extrakt gering zu halten. Es spielen vielmehr diejenigen Verluste eine Rolle, die durch Verbleib hartnäckig anhaftender Lösungsmittelmenngen im Holz entstehen. Sei es, daß man mit Wasserdampf abbläst oder im Vakuum arbeitet, immer wird man mit Verlusten von etwa 1 % und darüber zu rechnen haben.<sup>21)</sup> — Diese Lösungsmittelreste bedeuten nicht nur einen Verlust,

sondern auch eine Schädigung der Güte des Holzrückstandes. Wie umfangreiche Untersuchungen während und nach dem Weltkrieg in Eberswalde gelehrt haben, läßt sich ein mit Benzol extrahiertes Holzmaterial nicht mehr nach dem Sulfitzellstoffkochverfahren verarbeiten, aber auch im Natronzellstoffkochprozeß gehen die Ausbeuten an Zellstoff um fast  $\frac{1}{3}$  zurück, eine Tatsache, die im letzteren Fall wohl nur durch Entquellung der Membranen erklärt werden kann, während bei dem mit Benzol extrahierten Holz neben der Schrumpfung der Membran neben dem Verbleib von Lösungsmittelresten auch die „Einfettung“ der Holzmembranen durch den gleichmäßig verteilten Harz-Fett-Rückstand in Frage kommt. Bei Alkohol würde nur diese Einfettung hinderlich sein können. Von wäßrigen chemischen Lösungen sind Ammoniak, Ätznatron und Soda verwendet worden. Neben der guten Auflösekraft des Ammoniaks<sup>21)</sup> ist sein Vorteil die verhältnismäßig leichte und vollständige Wiedergewinnung, sein Nachteil der hohe Preis und die leichte Oxydierbarkeit der Harz-Fett-Bestandteile des Holzes bei Gegenwart von Ammoniak. So ging z. B. Holzmaterial mit 7,8 % Harz-Fett-Gehalt bei Behandlung mit Luft- und Ammoniakdampf durch Unlöslichwerden der Harz-Fett-Bestandteile bei der Oxydation auf 2,9 % Harz-Fett-Gehalt zurück. — Alkalien sind wohl am häufigsten zur Extraktion angewendet worden. Die Erhitzung des Holzes mit Alkali unter Druck entspricht der Zellstofffabrikation nach dem alkalischen Verfahren.

Es wird in einem Kochprozeß das Harz-Fett-Gemisch des Stockholzes in der Form von Tallöl und außerdem Natronzellstoff gewonnen. Gegen Ende des Weltkrieges sind einige derartige Versuche im fabrikatorischen Maßstabe mit Stockholz in der Zellstoff-Fabrik Altdamm mit befriedigendem Erfolg durchgeführt worden. Auch heute noch würde ein solches Verfahren ernste Beachtung verdienen, weil eine hochwertige Ausnutzung der Holzfasern gewährleistet ist. Allerdings kann die Kochung mit Alkali unter Druck bei Gegenwart von Schwefelnatrium eine gewisse, wenn auch geringe, ungünstige Veränderung der kolloidchemischen Eigenschaften des Harzes hervorrufen, wahrscheinlich infolge Schwefelung der Harzbestandteile durch den in der Kochlauge befindlichen freien Schwefel. Für die Güte des Harzes ist sicherlich die Extraktion des Stockholzes vor der Kochung vorzuziehen, wenn auch in der Kriegszeit wegen der notwendigen Erstellung einer besonderen Extraktionsanlage zugunsten der direkten Verkochung des rohen Stockholzes auf die Extraktion verzichtet werden mußte.

Das durch organische oder anorganische Lösungsmittel ausgezogene Harz-Fett-Gemisch bedarf noch einer Veredelung durch Trennung der Hauptbestandteile. Zwar hat man in den Vereinigten Staaten das Erzeugnis der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln direkt als Rohstoff für Papierleimung in den Handel gesetzt und verwenden können. Das Stockholzmaterial der Südstaaten der amerikanischen Union wird aber aus den Stümpfen geharzter Kiefern gewonnen, deren Zusammensetzung anscheinend eine ganz andere ist als diejenige nicht geharzter Kiefern. Die Stümpfe amerikanischer Herkunft enthalten durch „Verkienung“ sehr viel Balsamharz, so daß der Fettgehalt des eigentlichen Kiefernholzes, der auch bei deutschen Kiefern verhältnismäßig gering ist, ganz zurücktritt, und ein schätzungsweise mindestens 80—90 % Harzsäure enthaltendes „Rubinharz“ oder „Herkulesharz“ gewonnen wird. Bei den deutschen Kiefern kann der Fettgehalt im Harz je nach der Menge des noch vorhandenen Splintanteils des Stubbens in sehr weiten Grenzen schwanken, so daß eine in bezug auf den Harzgehalt gleichmäßige Ware nur durch eine Reinigung erzielt werden kann. Diese Reinigung kann nach dem Vor-

<sup>15)</sup> 100 Gewichtsteile Holz enthalten 150 Volumteile Luft.

<sup>16)</sup> *Schwalbe u. Schulz*, *Chemiker-Ztg.* **31**, 125 [1918]; viele Einzelergebnisse unveröffentlicht.

<sup>17)</sup> *Hawley u. Wise*, *The chemistry of wood*, New York 1926, S. 110.

<sup>18)</sup> *Benson u. Bennett*, *J. Ind. Eng. Chem.* **4**, 364 [1922].

<sup>19)</sup> *Benson u. Bennett*, ebenda.

<sup>20)</sup> *Kienitz*, *Chemiker-Ztg.* **59**, 38 [1935]; diese *Ztschr.* **48**, 97 [1935]. *Kienitz* ist neuestens, ebenda **49**, 36 [1936], auch zu diesem Ergebnis gekommen.

<sup>21)</sup> *Benson u. Bennett*, *J. Ind. Eng. Chem.* Jahrgang 1922.

bilde der Tallölveredelung durch Vakuum- und Wasserdampfdestillation nach dem sogenannten Mibaco-Verfahren der Firma *Michael Bartels und Co.* (Regensburg) geschehen<sup>22)</sup>.

Die Auslaugung des Holzes mit stärkeren Alkalilösungen von 4% und mehr, womöglich bei erhöhter Temperatur, führt zu Harz-Fett-Lösungen mit sehr erheblichen Gehalten an organischer Substanz. Letzteren kann man weitgehend zurückdrängen, wenn man sehr dünne Ätznatronlösungen, etwa von 0,5%, verwendet<sup>23)</sup>. Auch bei der Auslaugung mit Alkali spielt wie beim Ammoniak, wenn auch in geringerem Maße, die Oxydation von Harz und Fett beim Laugenwechsel eine Rolle. Je mehr es gelingt, den Luftsauerstoff im Holz und in der wäßrigen Flüssigkeit fern zu halten oder durch Entgasung zu beseitigen, um so günstiger sind die Extraktionsergebnisse, aber auch dann muß man mit erheblichen Verlusten, 10–20%, durch sogenanntes wasserlösliches Harz rechnen. Ein Teil der entstehenden Oxyharzsäuren und Oxyfettsäuren ist in Alkali unlöslich, ein Teil löslich. Auch die Bewegung des Extraktionsgutes und der Zeitfaktor sind für das Endergebnis von Bedeutung. Letzterer insofern, als anscheinend zunächst durch Alkali die Harzsäuren chemisch gebunden und ausgelöst werden, während die Neutralfette zuerst zurückbleiben. So kann man aus einem Holzmaterial mit 3,1% Harz und 2,2% Fett zu einem ausgelaugten Extraktionsgut mit 0,1% Harz und 1,3% Fett gelangen. Bei anderen Versuchsbedingungen gelangt man dagegen zu Holzmaterial, in dem Harz und Fett in ähnlichen Prozentsätzen wie im Ausgangsmaterial enthalten sind.

Mit Sodalösung als Extraktionsmittel haben schon vor dem Weltkrieg *Whittaker* und *Bates*<sup>24)</sup> gearbeitet. Neuerdings ist Soda, die wohl als Emulgiermittel wirkt, bei der Holzschleiferei und bei der Stubbenholzextraktion von *Kienitz*<sup>25)</sup> verwendet worden.

Eine Extraktion von Harz aus Sägemehl kommt in normalen Zeiten kaum in Frage, weil der Harzgehalt normaler Kiefern, wie sie in den Sägewerken verarbeitet werden, meist zu gering ist. Immerhin enthalten mehr als 100jährige Kiefernstämme im Sägemehl verhältnismäßig

<sup>22)</sup> Vgl. *Loycke*, Papierfabrikant **33**, 345, 353 [1935]. Mibaco-Verfahren von *Asser*; vgl. auch *Asser*, diese Ztschr. **47**, 428 [1934]; *Loycke*, diese Ztschr. **48**, 216 [1935].

<sup>23)</sup> Vgl. *Schwalbe*, D. R. P. 363666 und 363667 [1918] und 366205 vom 1. 1. 1920; ferner *Sotura*, Papierfabrikant **33**, 105 [1935].

<sup>24)</sup> *Whittaker* u. *Bates*, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **34**, 879 [1915].

<sup>25)</sup> *Kienitz*, Chemiker-Ztg. **59**, 38 [1935].

hohe Harz-Fett-Gehalte (7–8%) in waldfeuchtem Zustand, ebenso Floßholzstämme. Im Weltkrieg ist derartige Sägemehl im technischen Maßstabe mit organischen Lösungsmitteln, im Versuchsmaßstabe mit dünnen Ätznatronlösungen entharzt worden. Die Schwierigkeit des Problems liegt, abgesehen von der Harzausbeute, darin, eine einigermaßen wirtschaftliche Verwendung für das entharzte Sägemehl zu finden.

Endlich sei noch der schwefeligen Säure im flüssigen Zustande als Extraktionsmittel gedacht. Nach *Mackee* und *Cable*<sup>26)</sup> löst flüssige schwefelige Säure sehr rasch und vollständig das Harz-Fett-Gemisch aus dem Holz heraus. Auf die Dauer scheint sich das Verfahren nicht bewährt zu haben, was wohl in den wechselnden Wassergehalten des Extrahiergutes seine Ursache hat.

Die Wirtschaftlichkeit solcher Extraktionen mit dem Ziel der Verwertung der Harz-Fett-Gemische hängt naturgemäß von der Menge der gewinnbaren Stoffe in erster Linie ab, so daß eigentlich nur das Stubbenholz einigermaßen, und dieses nur bei sehr günstigen Transportverhältnissen, Aussicht auf Erfolg bieten kann. Aber auch bei dessen Verarbeitung spielt die Nutzbarmachung des extrahierten Rückstandes eine wichtige Rolle. Die naheliegende Verarbeitung des Rückstandes auf Zellstoff ist durch die Veränderungen der physikalischen Eigenschaften der Holzmembranen außerordentlich erschwert, erscheint aber doch möglich. Es bliebe die Möglichkeit, daß man sich mit der Gewinnung von Holzfasern begnügt, wie dies in den Holzschleifereien, die aber vorzugsweise nur Fichtenholz verarbeiten können, geschieht. Die Verwertung der Rückstände einer Stubbenholzentharzung kann entweder in der Zellstofffabrikation — und das ist in erster Linie anzustreben — oder auf wenig begangenen Wegen der Zerkleinerung versucht werden. Vor Jahrzehnten haben *Rasch* und *Kirchner* ein durch heißes Wasser erweichtes Hackspanmaterial durch Kollergangbehandlung auf Faserstoff verarbeitet. Neueren Datums ist das Explosionsverfahren, bei welchem Holzklein, das mit Wasser oder Dampf auf Druck von 50 bis 100 at gebracht ist, durch plötzliche Entspannung zu Fasermaterial zerrissen wird (Masonit-Verfahren). Also auch auf diesen noch in der Ausbildung begriffenen Wegen scheint eine Nutzbarmachung möglich, und damit die Lösung eines fast ein Jahrhundert alten Problems der Forstwirtschaft, während die Verzuckerung bei dem verhältnismäßigen Überfluß an Kohlenhydraten wenig aussichtsvoll ist. [A. 96.]

<sup>26)</sup> *Mackee* u. *Cable*, Paper Trade J. **73**, 53 [1914].

## PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig, emerit. Prof. der Chemischen Technologie an der Universität Leipzig, Beirat der Geschäftsstelle des V.D.Ch., Geschäftsführender Sekretär der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, feiert am 2. Oktober seinen 70. Geburtstag<sup>1)</sup>.

Prof. Dr. A. Butenandt, Direktor des organisch-chemischen Instituts der Technischen Hochschule Danzig-Langfuhr, Inhaber der Emil-Fischer-Denkünze des V. D. Ch., hat einen Ruf zur Übernahme der Leitung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Biochemie, Berlin-Dahlem, erhalten.

Die Dozentur des Dr. W. Dirscherl für das Fach der physiologischen Chemie wurde von der Universität Heidelberg in die Medizinische Fakultät der Universität Frankfurt a. M. verlegt.

<sup>1)</sup> S. a. den Begrüßungsaufsatz auf S. 707

**Gestorben:** Dr. F. W. Neumann, Vol.-Ass. am organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule

### Fachgruppe für analytische Chemie und Mikrochemie.

Die Anregung der Fachgruppe, ihren Namen zu ändern, über welche auf S. 533 dieser Zeitschrift berichtet wurde, ist vom Vorsitzenden des V. D. Ch., Prof. *Duden*, genehmigt worden. Die bisherige Fachgruppe für analytische Chemie führt also künftig den Namen:

### Fachgruppe für analytische Chemie und Mikrochemie.

In diesem Zusammenhange darf darauf hingewiesen werden, daß B. D. Ch. und V. D. Ch. die Gründung einer neuen „Deutschen Gesellschaft für Mikrochemie“ (vgl. die entsprechende Ankündigung auf S. 427 dieser Zeitschrift) abgelehnt haben (siehe S. 506).